Zur Kenntniss

der

Amido Phenylsulfide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Heinrich Bothof

aus Mainz a. Rh.

MAINZ

Druck von Joh. Falk III. Söhne.

1895.

Zur Kenntniss

der

Amido Phenylsulfide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Heinrich Bothof

aus Mainz a. Rh.

MAINZ

Druck von Joh. Falk III. Söhne.

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0190

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Piccard für das Interesse an meinen Studien, Herrn Prof. Nietzki für den bewährten Rath, den er mir stets während meiner Arbeit zu Theil werden liess, sowie Herrn Prof. Kahlbaum für die Freundlichkeit der Unterstützung bei einigen Schmelzpunktbestimmungen meiner Arbeit, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Merz und Weith[1]) erhielten im Jahre 1870 durch mehrtägiges Erhitzen von Anilin und Schwefel eine geschwefelte Base, welcher sie den Namen Thioanilin beilegten.

Gleichzeitig bemerkten diese Forscher bei der Bildung des Thioanilins das Auftreten von Harzen in grösseren Mengen, welche sich als höher geschwefeltes Thioanilin erwiesen.

Um der Bildung dieses höher geschwefelten Thioanilins vorzubeugen, setzten sie dem Reactionsgemisch Bleiglätte zu, welche den entweichenden Schwefelwasserstoff im Entstehungszustande bindet, wodurch günstigere Resultate erzielt wurden.

Das von obengenannten Forschern dargestellte Thioanilin war schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, Alkohol und Aether nahmen es in der Kälte leicht auf.

Aus heissem Wasser krystallisirt, erhielten sie atlasglänzende, dünne Nädelchen vom Schmelzpunkt 105°.

Die Bildung des Thioanilins hat ferner beobachtet E. B. Schmidt[2]), indem er Halogenschwefel auf Anilin einwirken liess.

Bei Verwendung von Jod oder Bromschwefel erhielt er Thioanilin vom Schmelzpunkt 105°, während bei Verwendung von Chlorschwefel das erhaltene Thioanilin einen Schmelzpunkt von 108—109° zeigte.

Als Verdünnungsmittel wurde in allen Fällen Benzol angewandt. M. L. Edeleano[3]) erhielt ebenfalls Thioanilin durch Erwärmen von Anilin mit Chlorschwefel auf 50° unter Zusatz von Chloroform und fand als Schmelzpunkt 107°.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. III. 970. IV. 384.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX. 1056 (b) XI. 1169.
3) Büll soc. chim. (3) 5. 173.

Roorda Smit[1]) will durch Erwärmen von Anilin und Chlorschwefel mit Aether als Verdünnungsmittel, filtriren, abdunsten der ätherischen Lösung und durch Destillation des Rückstandes bei 180—185° ein neues isomeres Thioanilin erhalten haben; jedoch können seine Versuche nicht als Beweis für die Darstellung eines solchen sprechen.

Der Beweis der Auffassung des Thioanilins von Merz und Weith als Diamidophenylsulfid wurde erst von F. Krafft[2]) geliefert, indem er aus demselben durch Entamidiren Phenylsulfid erhielt; durch Nitriren von Phenylsulfid und Reduciren des Nitroproductes erhielt er wieder das Merz und Weith'sche Thioanilin.

Die noch nicht aufgeklärte Constitution des Thioanilins, sowie das Nichtbekanntsein der Stellungsisomeren desselben, während doch die Theorie drei Diamidophenylsulfide erfordert, so lange die Amidogruppen in verschiedenen Kernen befindlich zum Schwefelatom eine symmetrische Stellung einnehmen, veranlasste mich zu Versuchen, welche die Darstellung der 3 isomeren, symmetrischen Thioaniline auf synthetischem Wege und eine Constitutionsbestimmung des von Merz und Weith dargestellten zum Zwecke hatten. Während die Versuche des Constitutionsbeweises des von Merz und Weith dargestellten Thioanilins vom Schmelzpunkt 105° abgeschlossen wurden, erschien eine Arbeit von K. A. Hoffmann[3]), welcher über das gleiche Thema arbeitete.

K. A. Hoffmann stellte durch 12stündiges Erhitzen von Anilin und Schwefel auf 170—180° ein Diamidophenyldisulfid: $NH_2\,C_6\,H_4$-S-S-$C_6\,H_4\,NH_2$ dar, welches er als Orthoproduct identificirte. Aus diesem erhielt er durch nochmaliges $1^1/_2$stündiges Einwirken von Anilin bei 170—180° ein Thioanilin vom Schmelzpunkt 105°, welches mit dem von Merz und Weith identisch ist. Er zieht infolge dessen aus seinen Versuchen den Schluss, dass in dem bei 105° schmelzenden Thioanilin von Merz und Weith die Amidogruppen sich in Orthostellung zum Schwefelatom befänden. Durch Erhitzen von Paranitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium habe ich[4]) Paradinitrophenylsulfid dargestellt, welches bei der Reduction das Merz und Weith'sche Thioanilin liefert. Dadurch ist die Parastellung dieser Base mit voller Sicherheit bewiesen.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII. 1445.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII. 385 u. 1164.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII. 2807.
4) Nietzki u. Bothof. Ber. deutsch. chem. Ges. XXVII. 3261.

Ferner stellte K. A. Hoffmann[1]) durch 6—7 stündiges Erhitzen von Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel auf 175° ein neues, bei 85,5° schmelzendes Thioanilin dar, welches er für das Paraproduct hielt.

Es gelang mir, durch Erhitzen von Orthonitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium Orthodinitrophenylsulfid zu erhalten, welches beim Reduciren Orthothioanilin vom Schmelzpunkt 85—86° liefert.

Infolgedessen liegt es nahe anzunehmen, dass das K. A. Hoffmann'sche bei 85,5° schmelzende Parathioanilin mit dem hier zu beschreibenden Orthothioanilin vom Schmelzpunkt 85—86° identisch sei. Die weiteren dargestellten Derivate des Orthothioanilins stimmen dagegen nicht mit denen des Hoffmann'schen Paraproductes überein, was zur Annahme zwingt, dass das Hoffmann'sche Präparat nicht in völlig reinem Zustand erhältlich ist.

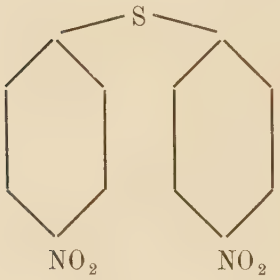
Nähere Angaben darüber finden sich im experimentellen Theile dieser Arbeit.

Die Versuche, das Metathioanilin darzustellen, blieben leider ohne Erfolg.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. XXVII. 2807.

Experimenteller Theil.

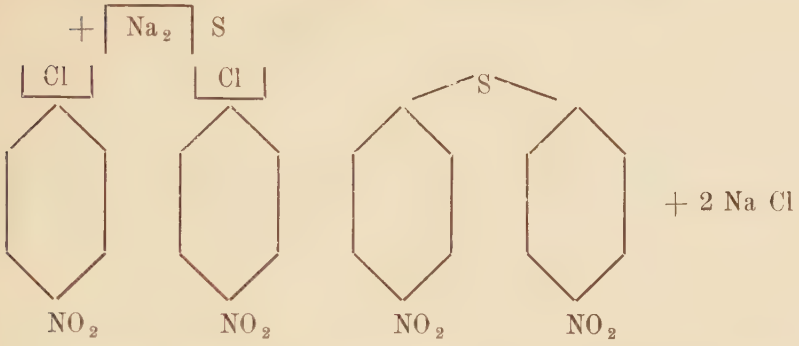
Paradinitrophenylsulfid.



Zwei Moleküle Paranitrochlorbenzol wurden in Alkohol gelöst und der heissen Lösung allmählig eine concentrirte wässerige Lösung von 1 Molekül reinem Schwefelnatrium zugesetzt. Nach Vorübergehen der eintretenden Reaction wurde 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Beim Erkalten scheiden sich in Alkohol schwer lösliche Krystalle ab. Dieselben werden abgesaugt, durch Auswaschen mit Alkohol allenfalls noch unverändert gebliebenes Paranitrochlorbenzol entfernt und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Der neue Körper bildet hellgelbe bei 154° schmelzende Blättchen, welche von concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe gelöst werden.

Die Reaction geht nach folgendem Schema vor sich:



Durch die Bildung wird der Körper als Diparaderivat characterisirt.

Die Analyse bestätigte die Annahme, dass hier Paradinitrophenylsulfid vorlag:

I. 0,1328 gr. Substanz lieferten 0,0450 gr. Wasser und 0,2518 gr. Kohlensäure.

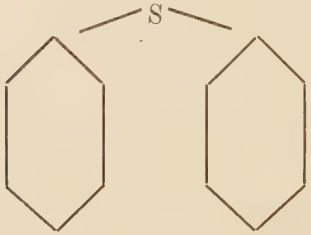
II. 0,1454 gr. Substanz lieferten 0,0488 gr. Wasser und 0,2770 gr. Kohlensäure.

III. 0,2690 gr. Substanz lieferten bei 22° und 740 mm. Druck 25,8 ccm. Stickstoff.

IV. 0,1682 gr. Substanz lieferten 0,1410 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{12}\ H_8\ N_2\ O_4\ S$	I.	II.	III.	IV.
C. = 52,17 %	51,71	51,96	—	— %
H. = 2,90 %	3,77	3,73	—	— %
N. = 10,14 %	—	—	10,85	— %
S. = 11,59 %	—	—	—	11,51 %
O. = 23,20 %	—	—	—	— %

Reduction des Paradinitrophenylsulfids und Diacetyldiamidophenylsulfid.



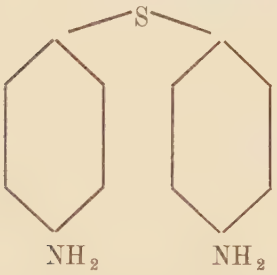
Die Reduction des Dinitrophenylsulfids bereitet namentlich seiner Schwerlöslichkeit wegen, einige Schwierigkeiten. Am besten gelingt sie in Eisessiglösung mittelst Zinkstaub

In die warme Eisessiglösung wurde in kleinen Mengen Zinkstaub eingetragen und die Reduction durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Zur völligen Lösung des Zinks fügt man gegen Ende der Operation verdünnte Salzsäure hinzu, übersättigt alsdann mit Sodalösung unter Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses und schüttelt mit Aether aus. Nach Abdunsten des Aethers bleibt das unreine Paradiamidophenylsulfid als schwarzes Oel zurück. In verdünnter Salzsäure gelöst und mit Soda ausgefällt, wird es in dunkeln, schmierigen aber festen Massen erhalten.

Zur weiteren Reinigung führt man das Paradiamidophenylsulfid in das Diacetylderivat über, indem es mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und geringen Mengen wasserfreiem essigsaurem Natron einige Zeit unter Rückflusskühlung im schwachen Sieden erhalten wird.

Beim Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser scheidet sich ein braunes Oel ab. Wurde dasselbe in Alkohol gelöst, so krystallisirten daraus farblose, seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 210—211 °.

Paradiamidophenylsulfid.



Die Verseifung des reinen Diacetylproducts geschieht mit Schwefelsäure, und am besten unter folgenden Bedingungen:

10 gr. Diacetylproduct werden in ein Gemisch von 20 gr. concentrirter Schwefelsäure und 10 gr. Wasser eingetragen und die Flüssigkeit so lange in schwachem Sieden erhalten, bis der Geruch nach Essigsäure stark vorwaltet. Man übersättigt mit Sodalösung und schüttelt mit Aether aus. Nach Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein schwach braun gefärbtes Oel, welches aus viel heissem Wasser in farblosen, seidenglänzenden Nädelchen krystallisirt. In kochendem Wasser schmelzen die Nädelchen zu einem schwach braungelb gefärbten Oel zusammen, während ihr Schmelzpunkt aber erst bei 108° liegt.

Das Merz und Weith'sche Präparat schmilzt bei 105°.

Die kleine Differenz der Schmelzpunkte gab Veranlassung zu einer genauen Vergleichung beider Körper, welche deren völlige Identität ergaben.

Wurde nach Merz und Weith's Methode dargestelltes Thioanilin durch Verwandeln in das Diacetylderivat und Verseifen desselben gereinigt, so zeigte es ebenfalls den Schmelzpunkt 108° und das Diacetylderivat den Schmelzpunkt 210—211°.

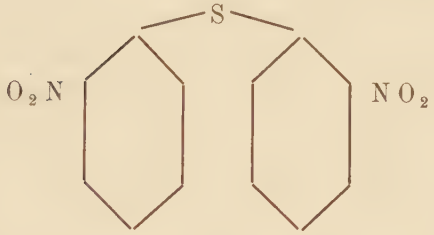
Ferner ergaben beide Körper mit Naphtol, Azofarbstoffe von ganz gleicher Nüance. Es ist somit der Beweis geliefert, dass das

Merz und Weith'sche Thioanilin die Amidogruppen in Parastellung zum Schwefelatom hat.

Bei der Darstellung des Thioanilins nach der K. A. Hoffmann'schen Methode durch Erhitzen von Orthodiamidophenyldisulfid $NH_2\ C_6\ H_4$-S-S-$C_6\ H_4\ NH_2$ mit Anilin findet somit eine Wanderung der Amidogruppen statt, und ist dies umsomehr anzunehmen, da ja auch durch Erhitzen von Orthothioanilin sowohl, als auch von Parathioanilin mit Anilin auf 195° Thiodiphenylamin gebildet wird.

Auch würde ein Fall, dass der Schmelzpunkt der Paraverbindung soweit unter dem der Orthoverbindung liegt, eine seltene Ausnahme zu allen sonst üblichen Regeln bilden.

Orthodinitrophenylsulfid.



Analog dem Paranitrochlorbenzol wurden auch hier zwei Moleküle Orthonitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit 1 Molekül reinem Schwefelnatrium in wässriger Lösung condensirt, indem man etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis das erste Auftreten kleiner Kryställchen an den Wandungen des Gefässes ersichtlich ist, worauf man direct vom Wasserbad entfernen muss.

Beim Erkalten scheidet sich die Reactionsmasse ölig ab, worauf man im Kältegemisch erstarren lässt. Da ausser dem gebildeten Orthodinitrophenylsulfid noch unverändertes Orthonitrochlorbenzol und schmierige Harze vorhanden sind, treibt man mit Wasserdampf über, wobei das Orthodinitrophenylsulfid, weil es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, zurückbleibt. Die Krystallisation bereitete einige Schwierigkeiten.

Am besten gelingt dieselbe, indem man die beim Uebertreiben mit Wasserdampf zurückgebliebenen Krystalle in wenig Essigäther löst, Alkohol zusetzt, erwärmt und dann mit heissem Wasser versetzt, bis eine leichte Trübung der Flüssigkeit entsteht. Es gelingt auf diese Weise goldglänzende Blättchen zu erhalten, die bei 122—123° schmelzen und bei höherer Temperatur in schwefelgelben Nädelchen sublimiren.

Essigäther, Aether, Benzol lösen die Krystalle schon in der Kälte, Alkohol und Eiessig leicht in der Wärme, von Wasser dagegen

werden sie nicht gelöst. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit hellgelber Farbe auf, die beim Kochen zuerst in roth und dann in braun übergeht; giesst man etwas von der heissen Schwefelsäurelösung in Wasser, so entsteht eine rothe Farbe.

Die ausgeführte Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt die Annahme, dass hier Orthodinitrophenylsulfid vorliegt.

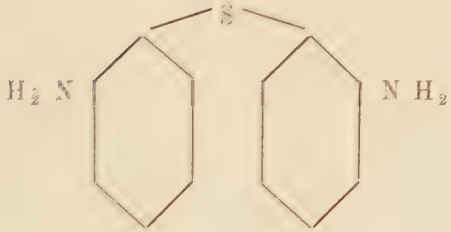
I. 0,1978 gr. Substanz lieferten 0,3772 gr. Kohlensäure und 0,0580 gr. Wasser.

II. 0,2472 gr. Substanz ergaben 23,6 ccm. Stickstoff bei 17° und 741,8 mm. Druck.

III. Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt und lieferten 0,1426 gr. Substanz, 0,1174 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet für:			Gefunden:		
$C_{12}H_8N_2O_4S$			I.	II.	III.
C.	=	52,17 %	52,01	—	— %
H.	=	2,90 %	3,25	—	— %
N.	=	10,14 %	—	11,02	— %
S.	=	11,59 %	—	—	11,31 %

Orthodiamidophenylsulfid.



Ebenso wie beim Paradinitrophenylsulfid, so wurde auch hierbei das Orthodinitrophenylsulfid in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub reducirt. Bei der Reduction färbt sich die Flüssigkeit blaugrün: die blaugrüne Farbe verschwindet jedoch, wenn man am Ende der Reaction etwas Salzsäure zufügt. Nach Uebersättigung mit Alkali wird das neue unreine Thioanilin mit Aether ausgeschüttelt.

Die Reindarstellung desselben bereitete Schwierigkeiten, am besten gelingt dieselbe durch Ueberführung in das Chlorhydrat. Dies geschieht, indem man das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel in wenig Alkohol löst, mit Salzsäure versetzt und im Vacuum eindampft. Da auch hier, durch Oxydation, die Bildung eines blaugrünen Farbstoffes bemerkbar wird, so empfiehlt es sich geringe Mengen von Zinnchlorür zuzusetzen.

Durch Versetzen des Chlorhydrats mit Sodalösung, extrahiren mit Aether und verdunsten desselben, erhält man das neue freie Orthothioanilin als schwach gelblich gefärbtes Oel. Aus heissem Wasser krystallisirt, erhält man farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 85—86°.

Diacetylproduct.

Das reine Orthothioanilin vom Schmelzpunkt 85—86° wurde 1—2 Stunden mit Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühluug erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Kochen mit Wasser verseift und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so grosse farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 160°.

Benzoylproduct.

Reines Orthothioanilin wird in Wasser suspendirt, verdünnte Natronlauge zugefügt und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Man schüttelt so lange bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, filtrirt ab und krystallisirt aus Alkohol um. Das Benzoylproduct ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in schön glänzenden, sich leicht verfilzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 162—163°.

K. A. Hoffmann[1]) beschreibt in seiner Abhandlung ein neues isomeres Thioanilin vom Schmelzpunkt 85,5°, welches er als Paraproduct bezeichnete. Seine Methode der Thioanilindarstellung unterscheidet sich dadurch wesentlich von derjenigen Merz und Weith's, dass ersterer das Thioanilin durch Zusammenschmelzen von Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel, letztere hingegen, dasselbe nur aus Anilin und Schwefel darstellten.

Nun ist aber im vorhergehenden Theile dieser Arbeit klar dargelegt und bewiesen worden, dass das Merz und Weith'sche Thioanilin vom Schmelzpunkt 105° das Paraderivat ist.

Es lag somit nahe anzunehmen, dass das von Hoffmann durch Erhitzen von Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel dargestellte bei 85,5° schmelzende Thioanilin ein Orthoproduct sei.

Nun stimmen aber die Schmelzpunkte des Benzoyl und Acetylproducts des hier beschriebenen neuen Orthothioanilins nicht mit denen der Hoffmann'schen Präparate überein.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII. 2810.

Ich wiederholte desshalb die Versuche Hoffmann's, indem ich 100 gr. Anilin, 50 gr. salzsaures Anilin und 45 gr. Schwefel 6—7 Stunden auf 175° erhitzte. Das so erhaltene bräunlichgelbe Reactionsgemisch wird mit Alkali übersättigt und das unveränderte Anilin durch Abblasen entfernt. Den Rückstand löst man in 700 ccm. 4procentiger Salzsäure, indem man eine Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Durch Zusatz von verdünntem Alkali stumpft man die Lösung zur Hälfte ab und trennt von den ausgeschiedenen braungelben Harzen, was durch Erhitzen zum Sieden erleichtert wird. Im Filtrate fällt man das Thioanilin durch überschüssiges Alkali als hellgelbes Harz aus. Dies wird in Alkohol gelöst, mit reiner 36procentiger Salzsäure versetzt, woraus nach längerem Stehen das Chlorhydrat in farblosen Nadeln krystallisirt.

Die reine Base stellte ich durch Versetzen des Chlorhydrats mit kohlensaurem Alkali dar und fand den Schmelzpunkt bei 80°.

Das aus der reinen Base dargestellte Acetylproduct hatte einen Schmelzpunkt von 180° und das Benzoylproduct einen solchen von 255°.

Hoffmann dagegen gibt für sein Thioanilin den Schmelzpunkt 85.5°, Acetylproduct 185° und für das Benzoylproduct 234° an.

Es haben somit die nach der gleichen Methode dargestellten Körper verschiedene Schmelzpunkte, infolgedessen anzunehmen ist, dass beim Erhitzen von Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel kein reines Orthodiamidophenylsulfid entsteht, vielmehr dass ein untrennbares Gemenge von Ortho und Paradiamidophenylsulfid, welches vielleicht noch mit einem Orthoparaderivat vermischt ist, entstände.

Hieraus wäre auch die Thatsache erklärlich, dass Hoffmann durch Oxydation seines Thioanilins Sulfanilsäure erhielt, was auf die Parastellung des Schwefels zur Amidogruppe schliessen liess.

Weitere vergleichende Versuche des Orthodiamidophenylsulfides mit dem Hoffmann'schen Präparat konnten nicht gemacht werden, da man bei der Reduction des Orthodinitrophenylsulfids nur sehr geringe Ausbeuten an Orthodiamidophenylsulfid erhält.

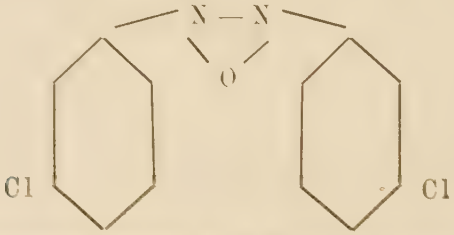
Versuche der Darstellung des Metadinitrophenylsulfids.

Condensation von Metanitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium.

Die Condensation von Metanitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium führte nicht, wie man nach Analogie mit dem Paranitrochlorbenzol erwarten dürfte, zu einem Nitrophenylsulfid, sondern zu einem Dichloroxyazokörper.

Durch Condensation von zwei Molekülen Metanitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit 1 Molekül reinem Schwefelnatrium in wässeriger Lösung erhielt man braunroth gefärbte, glänzende Blättchen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zuhülfnahme von Thierkohle entstehen hellockerfarbene, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 97—98°.

Der Körper erwies sich als identisch mit dem von Laubenheimer[1]) durch Condensation von Metanitrochlorbenzol mit Aetzkali und Alkohol erhaltenen Dichloroxyazobenzol von folgender Constitutionsformel:



Beide Präparate schmelzen bei gleicher Temperatur, ebenso ist ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure das gleiche. Sie lösen sich darin in der Kälte mit hellgelber Farbe auf, welche beim Kochen in Roth übergeht.

Eine ausgeführte Chlorbestimmung bestätigte die Identität mit dem Laubenheimer'schen Dichloroxyazobenzol

0,1368 gr. Substanz lieferten 0,1468 gr. Chlorsilber.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII 1623.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}\ H_8\ N_2\ OCl_2$	
$Cl = 26{,}59\%$	$26{,}54\%$

Ebenso wurde beim Zusammenschmelzen unter Druck von zwei Molekülen Metanitrochlorbenzol mit 1 Molekül reinem wasserfreiem Schwefelnatrium kein Dinitrophenylsulfid, sondern wieder das oben beschriebene Dichloroxyazobenzol erhalten.

Versuche Metanitrochlorbenzol mit Schwefelzink oder Schwefelsilber unter Druck zu condensiren, hatten keinen Erfolg, da die beiden Körper nicht aufeinander reagiren.

Ich versuchte das Metadinitrophenylsulfid durch Einwirkung von Diazometanitrobenzolchlorid auf Metanitrothiophenol zu erhalten. Es müsste so unter Abspaltung von Stickstoff und Salzsäure das Metadinitrophenylsulfid entstehen.

Zu diesem Zwecke stellte ich das Metanitrothiophenol nach der Leukhardt'schen [1]) Methode durch Behandeln von Diazonitrobenzolchlorid mit xanthogensaurem Kali dar.

Das Metanitrothiophenol wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und das Diazonitrobenzolchlorid unter Umrühren zugegossen, es bilden sich hierbei schmierige Oele und Harze, die allen Krystallisationsversuchen widerstanden, infolgedessen ich von der Darstellung des Metadinitrophenylsulfids Abstand nahm.

1) Journal f. pract. Chemie. Bd. 41, S. 97.

Spaltungsproduct bei der Reduction von Tetranitrophenylsulfid.

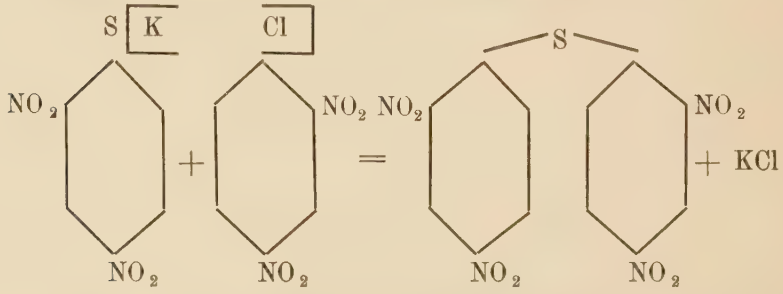
Darstellung des Tetranitrophenylsulfids.

Beilstein und Kurbatow[1]) stellten das Tetranitrophenylsulfid durch Behandeln von unsymmetrischem Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 : = 1 : 2 : 4$) mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Ammoniak dar.

Ebenso erhielten sie daselbe Produkt bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat oder alkoholischem Schwefelkalium auf Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$).

Willgeroth[2]) erhielt ebenfalls Tetranitrophenylsulfid bei der Einwirkung von Dinitrophenylmercaptan resp. Mercaptid: ($SK : NO_2 : NO_2 : = 1 ; 2 : 4$) auf Dinitrochlorbenzol $Cl : NO_2 : NO_2 : = 1 : 2 : 4$).

Folgende Formel erklärt den Vorgang der Reaction:



Ich stellte das Tetranitrophenylsulfid in grösserer Menge durch directes Eingiessen einer wässerigen Lösung von 1 Molekül reinem Schwefelnatrium in eine alkoholische Lösung von 2 Molekülen Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) dar.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. X. 1995 und Annalen Bd. 197, S. 77.

2) Ber. d. naturforsch. Ges. in Freiburg i. B. VIII. 290 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. R. 353.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelbraunroth durch gebildetes Mercaptan, welches jedoch nach kurzem Schütteln in das Tetranitrophenylsulfid übergeht, welches sich in hellgelben Krystallen ausscheidet. Sie werden abgesaugt, mehrmals zur Entfernung des noch unverändert gebliebenen Dinitrochlorbenzols mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig krystallisirt.

Man erhält auf diese Weise gut ausgebildete, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 193°.

Dieser Körper ist mithin das von obengenannten Forschern beschriebene reine Tetranitrophenylsulfid.

Reduction des Tetranitrophenylsulfids.

Willgeroth[1]) schreibt in seiner vorher erwähnten Abhandlung: „das Tetranitrophenylsulfid lässt sich reduciren;“ weitere Angaben fehlen. Ich reducirte dasselbe mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit, filtrirte ab und fällte mit Salzsäuregas das sich gebildete Zinndoppelsalz in Form von weissen Krystallen aus.

Die wässerige Lösung des Zinndoppelsalzes wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelzinn abfiltrirt, das Filtrat concentrirt und daraus mit Salzsäuregas das Chlorhydrat in schönen weissen Krystallen ausgefällt.

Da das Chlorhydrat sich nicht besonders seiner Abgabe an Salzsäure wegen zur Analyse eignete, stellte ich aus demselben das Acetylderivat dar.

Das reine Chlorhydrat wird mit Essigsäure anhydrid und essigsaurem Natron längere Zeit unter Rückflusskühlung im Sieden erhalten. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Kochen mit Wasser verseift und mit Ammoniak die überschüssige Säure abgestumpft.

Beim Erkalten scheidet sich das Acetylproduct aus, wird abfiltrirt und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so gut ausgebildete, sich zu korallenförmigen Gebilden vereinigende Nadeln, welche zwischen 188—190° schmelzen.

Die Analyse ergab die auffallende Thatsache, dass hier kein Schwefel vorhanden war, also, dass bei der Reduction des Tetranitrophenylsulfids, nicht wie zu erwarten war, Tetraamidophenylsulfid entsteht, sondern Spaltung eintritt.

Bei genauer Beobachtung des Acetylderivates fand ich dann, dass dasselbe Diacetylmetaphenylendiamin ist, dass also bei der Re-

1) Ber. d. naturforsch. Ges. Freiburg i. B. VIII. 290 und Ber. der deutsch. chem. Ges. XVII. R. 353.

duction des Tetranitrophenylsulfids Spaltung in Metaphenylendiamin stattfand.

Die Analyse bestätigte die Annahme, dass hier Diacetylmetaphenylendiamin vorlag.

I. 0,2040 gr. Substanz lieferten 0,4688 gr. Kohlensäure und 0,1250 gr. Wasser.

II. 0,2326 gr. Substanz lieferten 30,80 ccm. Stickstoff bei 27° und 744,4 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
C_{10} H_{12} O_2 N_2	I.	II.	
C. = 62,5 %	62,67	—	%
H. = 6,25 %	6,80	—	%
N. = 14,58 %	—	14,82	%

Ferner konnte die Entstehung von Metaphenylendiamin bestätigt werden durch die Bildung von Phenylenbraun.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Zwei Moleküle Paranitrochlorbenzol liefern beim Erhitzen mit 1 Molekül reinem Schwefelnatrium das Paradinitrophenylsulfid.
2. Durch Reduction des Paradinitrophenylsulfids in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub, erhält man das unreine Paradiamidophenylsulfid oder auch Para-Thioanilin genannt.
3. Beim Erhitzen des unreinen Paradiamidophenylsulfids mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylproduct vom Schmelzpunkt 210—211°.
4. Verseift man das reine Paradiacetyldiamidophenylsulfid mit Schwefelsäure, so erhält man das reine Paradiamidophenylsulfid oder Parathioanilin vom Schmelzpunkt 108°.
5. Erhitzt man zwei Moleküle Orthonitrochlorbenzol mit 1 Molekül reinem Schwefelnatrium, so entsteht das Orthodinitrophenylsulfid.
6. Durch Reduction des Orthodinitrophenylsulfid mit Eisessig und Zinkstaub bildet sich das Orthodiamidophenylsulfid oder Orthothioanilin vom Schmelzpunkt 85—86°.
7. Essigsäureanhydrid gibt das Diacetylorthothioanilin vom Schmelzpunkt 160°.
8. Mit Benzoylchlorid behandelt entsteht Benzoylorthothioanilin vom Schmelzpunkt 162—163°.
9. Beim Behandeln von zwei Molekülen Metanitrochlorbenzol mit 1 Molekül reinem Schwefelnatrium entsteht kein Dinitrophenylsulfid, sondern Dichloroxyazobenzol

10. Metanitrochlorbenzol mit wasserfreiem Schwefelnatrium, Schwefelzink oder Schwefelsilber unter Druck erhitzt, liefert kein Metadinitrophenylsulfid.

Ebenso gelang es nicht dasselbe durch Einwirkung von Diazonitrobenzolchlorid auf Metanitrothiophenol, zu erhalten.

11. Unsymmetrisches Dinitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium condensirt, bildet ein Tetranitrophenylsulfid.
12. Durch Reduction von Tetranitrophenylsulfid mit Zinn und Salzsäure resultirt kein Tetraamidophenylsulfid, sondern es tritt Spaltung unter Bildung von salzsaurem Metaphenylendiamin ein.